

4/7/6 (Item 6 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003828315

WPI Acc No: 1983-824562/ 198347

Cis alkenyl chloride mfr., intermediate in pheromone - by reacting
grignard reagent of cis-3-alkenyl chloride with alpha -bromo-omega
chloroalkane

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58177924	A	19831018				
					198347	B

Priority Applications (No Type Date): JP 8260692 A 19820412

Patent Details:

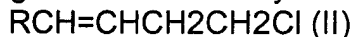
Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58177924	A		5		

Abstract (Basic): JP 58177924 A

Prepn. of cis-alkenyl chloride of formula



(where R is 1-8C alkyl; and n is 4-8) comprises reacting Grignard
reagent of cis-3-alkenyl chloride



with alpha-bromo-omega -chloroalkane.

Pref. (II) is prepd. by reacting alkylacetylene with a soln. of
methyl Mg chloride in THF to form alkylacetylene Mg chloride, reacting
this with ethylene oxide, followed by hydrolysis, to give
3-alkyne-1-ol, hydrogenating this cpd. using Lindlar catalyst, and then
reacting the resulting cpd. with thionyl chloride. Grignard's reagent
of (II) is prepd. by reacting (II) with metallic Mg in THF at 40-60
deg.C. (I) can be obtd. by adding Grignard's reagent dropwise to a
soln. of alpha-bromo -omega-chloroalkane at 0-40 deg.C. The molar ratio
of the Grignard's reagent to the chloroalkane is pref. 1 mole of the
former to 1.1-0.9 mole of the latter. In order to accelerate the
reaction LiCuCl_2 and Li_2CuCl_4 are used e.g. as catalyst. The former
catalyst is prepd. by reacting cuprous chloride with lithium chloride
in THF. The use amt. of the catalyst is pref. 0.001-0.1 mole per mole
of Grignard's reagent.

(I) is useful as an intermediate for the prepn. of a pheromone
substance which is used for the control of Western pine shoot borer,
Grape berry moth, Oriental fruit moth, etc. Method gives

Derwent Class: C03

International Patent Class (Additional): B01J-027/10; C07C-017/26;
C07C-021/04

4/7/7 (Item 7 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002194452

WPI Acc No: 1979-004875/ 197931

Tetradecenyl acetate prepn. - by triphenyl linear-propyl phosphorane
condensn. with 10-carbomethoxy-decanal in dimethyl formamide

Patent Assignee: INST CHIM CLUJ-NAP (CHCL-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
RO 64550	A	19780830			197931	B

Priority Applications (No Type Date): RO 84813 A 19760213

Derwent Class: E17

International Patent Class (Additional): C07C-067/14

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—177924

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 21/04
B 01 J 27/10
C 07 C 17/26

識別記号

庁内整理番号
7248—4H
7059—4G
7375—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ シス—アルケニルクロライドの製造方法

⑯ 特 願 昭57—60692

⑰ 出 願 昭57(1982)4月12日

⑱ 発 明 者 山本昭

新潟県中頸城郡頸城村大字西福
島28番地の1 信越化学工業株式
会社合成技術研究所内

⑲ 発 明 者 石原俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福
島28番地の1 信越化学工業株式
会社合成技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

項記載の方法

1. 発明の名称

レス—アルケニルクロライドの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $\text{ROH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

(式中のRは炭素原子数1～8のアルキル基)

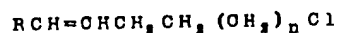
で示されるレス—3—アルケニルクロライドの

グリニヤール試薬と、一般式 $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$

(式中のnは4～8の整数)で示されるα—ブ

ロモ—ω—クロロアルカンとを反応させること

を特徴とする一般式



(Rおよびnは前記のとおり)で示されるレス

—アルケニルクロライドの製造方法

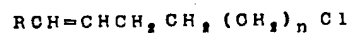
2. 前記反応を LiCuCl_2 および/または

Li_2CuCl_4 の存在下テトラヒドロフラン中で

行わせることを特徴とする特許請求の範囲第1

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中のRは炭素原子数1～8のアルキル基を示

し、nは4～8の整数である)で示されるレス—アル

ケニルクロライドの改良された製造方法に関する。

近年、殺虫剤等の農薬はそれを扱う者に対する

毒性の影響が大きく、社会的問題となつている。

この問題に対処するため、生物学的害虫防除法が

研究されており、この方法の一つとして害虫のメ

スが放出する性フェロモンを化学的に合成し、こ

れを利用する交信かく乱害虫防除法が提案されて

いる。この防除法はリンシモクガ害虫に対し特に

効果があり、世界各国で注目され検討されている

のであるが、このような性フェロモン物質につい

ては米国においてはすでに農薬として登録され実

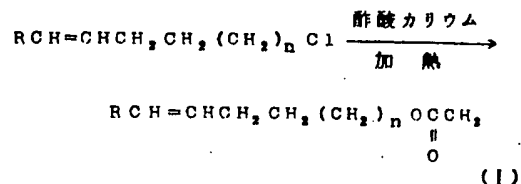
用化段階にまで進んでいるものもある。

リンシモクガの性フェロモン物質は各害虫ごとに異なっているが、直鎖状の炭化水素で末端にアセチルオキレ基、ホルミル基または水酸基をもっており、分子内に二重結合を一つまたは二つ有する構造のものがほとんどである。

従来、上記のような性フェロモン物質を合成する方法としては、(イ)テトラヘドロン第33巻1845ページ(1977年)に掲載されている Wittig 反応を利用する方法、(ロ)液体アンモニア中ナトリウムアルキルアセチリドとアルキルイオダイドとをカップリングさせ、炭素数を伸ばす方法があるが、方法(イ)の場合には反応により生成されたフェロモン物質の純度が悪く、その精製も困難であるし、また方法(ロ)の場合には溶剤として液体アンモニアを使用する必要があり、低温反応(-40℃~-20℃)で耐圧装置が必要となるので、それら2方法とも経済的、工業的に不利である。

しかし、レス-アルケニルクロライドはフェロモン農薬として害虫防除に応用される性フェロモン物質を合成するに非常に有用な中間体とされるものである。すなわち、この中間体からは下記反応式に示されるように各種の性フェロモン物質を系統的に合成することができる。

(1) アセチル化反応



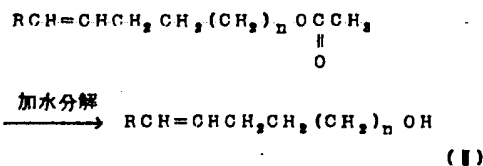
上記生成物(1)においてそのRおよびnの具体的種類に応じ対応する害虫名をあげるとつぎのとおりである。

(I) R	n	害虫名
2	6	Western Pine shoot borer, Grape berry moth

(II) R	n	害虫名
4	8	ニカメイガ

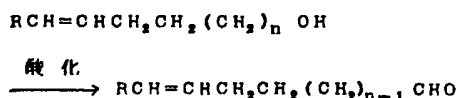
2	8	チャハマキ、チャノコカクモンハマキ、 リンゴコカクモンハマキ
3	5	ナレヒメレンクイ
4	6	チャノコカクモンハマキ、リンゴコカクモンハマキ

(2) 加水分解反応



(II) R	n	害虫名
4	8	コナガ

(3) 酸化反応



本発明はこのように性フェロモン物質の合成上きわめて重要な中間体とされるレス-アルケニルクロライドの有利な合成法を提供するもので、これは一般式 $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

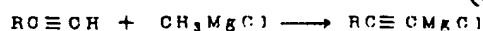
(式中のRは炭素原子数1~8のアルキル基)で示されるレス-3-アルケニルクロライドのグリニヤール試薬と、一般式 $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$

(式中のnは4~8の整数)で示されるα-プロモω-クロロアルカンとを反応させることを特徴とする一般式 $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$

(Rおよびnは前記のとおり)で示されるレス-アルケニルクロライドの製造方法に関するものである。

(II) これを説明すると、本発明の方法は主原料とし

て入手容易なレス-3-アルケニクロライドを使用する点に特徴を有する。このレス-3-アルケニクロライドとしてはレス-3-ヘキセニクロライド、レス-3-ヘプテニクロライド、レス-3-オクテニクロライドなどが例示されるが、これらはつぎのように合成される。すなわち常法にてメチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液を調製し、これにアルキルアセチレンをかくはん下に滴下反応させ、得られるアルキルアセチレンマグネシウムクロリドにエチレンオキシドを反応させ、ついで加水分解反応させることにより、3-アルキン-1-オールを生成させる。このものをリンドラー触媒を用いて水添したのち塩化チオニルなどの塩素化剤で塩素化することにより、高収率でレス-3-アルケニクロライドが得られる。これを反応式で示すとつぎのとおりである。

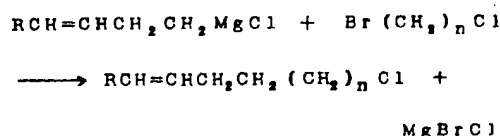


他方の反応原料である α -ブromo- ω -クロロアルカンとしては、1-ブromo-4-クロロブタン、1-ブromo-5-クロロペンタン、1-ブromo-6-クロロヘキサン、1-ブromo-4-クロロオクタンなどが例示される。これらのものは対応する α, ω -アルカンジオールをヘプタンまたはトルエン溶剤存在下、濃塩酸と混合し還流下かくはんしたのち、有機層を分液減圧蒸留することにより、1-クロロ- ω -アルカノールが得られる。つぎにこの1-クロロ- ω -アルカノールと赤りんとを混合しこの反応系に反応温度20℃

以下にて臭素を滴下したのち60℃にてかくはんし、反応液を減圧蒸留することにより高収率にて α -ブromo- ω -クロロアルカンが得られる。特に1-ブromo-4-クロロブタンの場合は、テトラヒドロフランと塩化亜鉛を混合しておき、還流かくはん下塩酸ガスを所定量吹込んだのち、赤りんを追加して臭素を滴下し反応液を減圧蒸留することにより容易に得られる。

レス-3-アルケニクロライドのグリニヤール試薬は、レス-3-アルケニクロライドを無水テトラヒドロフラン中常法にて金属マグネシウムと40～66℃で反応させることによりレス-3-アルケニマグネシウムクロライドのテトラヒドロフラン溶液として得られる。このように調製したレス-3-アルケニクロライドのグリニヤール試薬と α -ブromo- ω -クロロアルカンとを反応させることによりレスアルケニクロライドを生成させるのであるが、この反応に当つては

α -ブromo- ω -クロロアルカンのテトラヒドロフラン溶液中に前記グリニヤール試薬を反応温度0～40℃にて滴下反応させることにより、目的のレス-アルケニクロライドが高収率で得られる（下記反応参照）。



上記反応において、反応モル比はレス-3-アルケニクロライドのグリニヤール試薬1モル当り、 α -ブromo- ω -クロロアルカンを0.9～1.1モルとすることがよく、また該クロスカップリング反応を促進するための触媒として $LiCuCl_2$ （リチウム二塩化銅）または Li_2CuCl_4 （二リチウム四塩化銅）を使用することが望ましい。

上記リチウム二塩化銅は塩化リチウムと塩化第一銅とを1：1（モル比）の割合でテトラヒドロフラン中に加え、混合することにより、また二リ

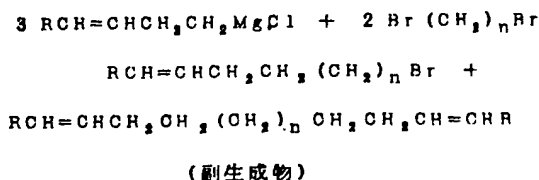
チウム四塩化銅をレス-3-アルケニルクロライドのグリニヤール試薬1モルに対し0.001~0.1モル好ましくは0.003~0.02モル使用するのがよい。

上記のようにしてクロスカップリング反応させることにより得られた反応液を塩酸-塩化アンモニウム水溶液にて加水分解し、有機相を取り出しこれを濃縮したのち蒸留することにより目的とするレスアルケニルクロライドが高収率で得られる。

このクロスカップリング反応は、グリニヤール試薬と炭素-炭素結合をもつたまたは炭素-ヨウ素結合をもつたアルカン化合物との間で起るが、グリニヤール試薬と炭素-塩素結合をもつたアルカン化合物との間では起らない。

本発明の方法の場合、反応試薬としてα-ブromo-ω-クロロアルカンを選択使用するため、α,ω-ジブromoアルカンとグリニヤール試薬とのカップリング反応(下記反応式参照)に比し、反応

の選択性、収率がよい。



つぎに具体的実施例をあげる。

実施例 1

内容積1ℓの反応器に金属マグネシウム24g(1モル)、無水ナトリウム360gおよびヨウ素1片を仕込み、この混合物中に内温40℃にてレス-3-ヘキセン-1-クロリド118.5g(1モル)を2時間で滴下した。滴下終了後さらに1時間60℃にてかくはんし反応を完結させたのち20℃まで冷却し、この反応液(グリニヤール試薬)を滴下ロートに仕込んだ。

一方内容積2ℓの反応器に、1-ブromo-6-クロロヘキサン199.5g(1モル)と

LiI , CuCl_2 のナトリウム溶液(LiCl 430gと CuCl_2 676gをナトリウム200gに溶解したもの)を仕込んでおき、これに上記グリニヤール試薬を内温10~15℃にて滴下した。滴下終了後40℃にて1時間かくはんし反応を完結させた。

反応液を塩酸-塩化アンモニウム水溶液中に注ぎ加水分解したのち有機相を分液し、これを濃縮・減圧蒸留したところ、レス-9-ドデセン-1-クロライドが172g(収率85%)得られた。

このようにして得られたレス-9-ドデセン-1-クロライド172g、氷酢酸255gおよび酢酸カリウム298gを内容積1ℓの反応器に仕込み、かくはんしながら反応温度(164℃)で9時間反応させた。反応終了後100℃以下に冷却し、水300gを加えたのち有機相を分液し、これを減圧蒸留したところ、レス-9-ドデセン-1-アセテートが173g(収率90%)得られた。

これは Grape berry moth の性フェロモンである。

実施例 2~4

表に示したとおりのレス-3-アルケニルクロライドとα-ブromo-ω-クロロアルカンとを、前例にしたがって反応させたところ、表に示したとおりのそれぞれの収率でレス-アルケニルクロライドおよびレス-アルケニルアセテートが得られた。

実施例 No.	原 料		生 成 物	
	シス-3-アルケ ニルクロライド	α-ブromo-ω- クロロアルカン	シス-アルケニル クロライド (収率)	シス-アルケニル アセテート (収率)
2	シス-3-ヘキセ ン-1-クロライ ド	1-ブromo-8- クロロオクタン	シス-11-テト ラデセニルクロラ イド (80%)	シス-11-テト ラデセニルアセテ ート (90%)
3	シス-3-ヘプテ ン-1-クロライ ド	1-ブromo-5- クロロペンタン	シス-8-ドデセ ニルクロライド (83%)	シス-8-ドデセ ニルアセトテート (90%)
4	シス-3-オクテ ン-1-クロライ ド	1-ブromo-6- クロロヘキサン	シス-9-テトラ デセニルクロライ ド (83%)	シス-9-テトラ デセニルアセテ ート (90%)

THIS PAGE BLANK (USPTO)